

501P05950502

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

jc997 U.S. PRO  
09/837847  
04/18/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年10月31日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-333571

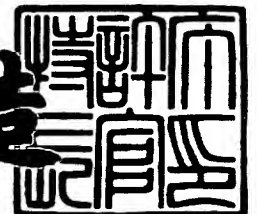
出 願 人  
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 3月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3016465

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000671701

【提出日】 平成12年10月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社  
社内

【氏名】 菰沢 貴夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 伊東 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社  
社内

【氏名】 小丸 篤雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-122417

【出願日】 平成12年 4月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質を有する正極と、リチウムの吸蔵／放出が可能である負極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において

、  
上記非水電解質に、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記非水電解質に添加されている上記チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも 1 種の添加量が、0.05 重量%以上、10 重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記リチウムの吸蔵／放出が可能である負極活物質として、炭素材料を用いることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 上記リチウムの吸蔵／放出が可能である負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な金属または当該金属の合金化合物を用いることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 上記リチウムの吸蔵／放出が可能である負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な金属または当該金属の合金化合物と、炭素材料との混合体を用いることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 上記炭素材料は、黒鉛材料であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記炭素材料は、難黒鉛化性炭素材料であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質を有する正極と、リチウムの吸蔵／放出が可能である負

極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子技術の進歩とともに、各種電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進行している。これに伴い、電子機器を駆動させる電源となる電池に対しても、軽量且つ高容量であることが求められており、更なるエネルギー密度の向上が求められている。

【 0 0 0 3 】

このような電池としては、従来よりニッケル・カドミウム電池や鉛電池、等の二次電池が用いられている。しかし、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池は放電電圧が低く、所望のエネルギー密度を達成することができなかった。

【 0 0 0 4 】

近年、リチウムを吸蔵／放出することが可能な材料であるリチウム金属やリチウム合金、炭素材料等を負極材料とし、リチウムを含有する複合酸化物等を正極材料として用いる非水電解質二次電池、いわゆるリチウム系二次電池が注目されている。このリチウム系二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有しており、様々な電子機器、特に携帯用電子機器の電源として、幅広い分野で実用化されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、携帯用電子機器のうち例えば携帯電話等は、使用頻度が非常に高く、常に電力を消費している。このため、これら携帯用電子機器の電源となる二次電池は、充放電を頻繁に繰り返されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、リチウム系二次電池は充放電を繰り返されると、負極と非水電解質との間に生じる不可逆反応により、その電池容量が劣化していた。このため、リチウム系二次電池のサイクル寿命は短いという問題があった。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は従来の実情に鑑みて提案されたものであり、サイクル経過に

伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長い非水電解質電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、リチウムを吸蔵／放出することが可能である負極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、非水電解質に、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池は、非水電解質に添加されている上記有機化合物からなる被膜が負極表面上に形成されるので、負極と非水電解質との間に生じる不可逆反応が防止されている。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解質電池について、詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

本発明を適用した非水電解液二次電池は、例えば図1に示すように、正極集電体1上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成されている帯状の正極2と、負極集電体3上に負極活物質を含有する負極活物質層が形成されている帯状の負極4とがセパレータ5を介して積層され、長手方向に巻回されてなる渦巻型の電極体が電池缶6に装填され、非水電解質として液状の非水電解液が電池缶6に注入されている。

【 0 0 1 2 】

正極2は、正極集電体1上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成されている。

【 0 0 1 3 】

正極集電体1としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

## 【 0 0 1 4 】

正極活物質としては、Li を主体とする金属酸化物、Li を含有する層間化合物等が使用可能であり、具体的には、一般式  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  (式中、M は Co、Ni、Mn、Fe、Al、V、Ti のうち少なくとも 1 種類以上を含有する。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

また、正極 2 は、例えば 5 回程度充放電を繰り返した後において、負極炭素質材料 1 g 当たり 250 mAh 以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましく、300 mAh 以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましい。但し、リチウムは必ずしも正極材から供給される必要はなく、電池系内に炭素質材料 1 g 当たり 250 mAh 以上の充放電容量相当分のリチウムが存在すればよい。なお、このリチウムの量は、非水電解液二次電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

## 【 0 0 1 6 】

負極 4 は、負極集電体 2 上に負極活物質を含有する負極活物質層が形成されている。

## 【 0 0 1 7 】

負極集電体 2 としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

## 【 0 0 1 8 】

負極活物質としては、炭素材料や、リチウムと合金を形成可能な金属、またはこの金属の合金化合物等のリチウムの吸蔵／放出が可能である材料のうち、少なくとも 1 種以上が用いられる。

## 【 0 0 1 9 】

ここでいう合金化合物とは、リチウムと合金を形成可能なある金属元素を M としたとき、化学式  $\text{M}_x\text{M}'_y\text{Li}_z$  (但し、式中、M' は Li 元素及び M 元素以外の 1 つ以上の金属元素である。また、x は 0 より大きい数値であり、y、z は 0 以上の数値である。) で表される化合物である。さらに、本発明では半導体元素である B、Si、As 等の元素も金属元素に含めることとする。

## 【 0 0 2 0 】

リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物としては、具体的には、MgやB、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Y等の各金属とそれらの合金化合物、すなわち、例えばLi-Al、Li-Al-M（但し、式中、Mは2A族、3B族、4B族遷移金属元素のうち少なくとも1種以上からなる。）、AlSb、CuMgSb等が使用できる。

【0021】

上述したような元素の中でも、3B族典型元素の他、SiやSn等の元素又はその合金を用いることが好ましい。その中でもSi又はSi合金が特に好適である。Si又はSi合金としては、 $M_xSi$ 、 $M_xSn$ （但し、式中、MはSi又はSn以外の1つ以上の金属元素である。）で表される化合物で、具体的には、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VS i_2$ 、 $WS i_2$ 、 $ZnSi_2$ 等が使用できる。

【0022】

さらに、1つ以上の非金属元素を含む炭素以外の4B族元素も負極活物質として利用できる。本材料中には1種類以上の4B族元素が含まれていてもよい。また、Liを含む4B族以外の金属元素が含まれていてもよい。例示するならば、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $Ge_2N_2O$ 、 $SiO_x$ （但し、式中、 $0 < x \leq 2$ である。）、 $LiSiO$ 、 $LiSnO$ 等が挙げられる。

【0023】

上記の1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族元素は、リチウムを電気化学的に吸蔵／放出する能力を有する必要がある。好ましくは $400\text{mAh/cm}^3$ 以上、より好ましくは $500\text{mAh/cm}^3$ 以上の充放電容量を有することが好ましい。この体積あたりの充放電容量を計算する際には、上記化合物の真比重値が用いられる。

【0024】

上述したようなリチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物の作製方法は限定されないが、メカニカルアイロニング法、原料化合物を混合して



不活性雰囲気下あるいは還元性雰囲気下で加熱処理する方法が採られる。

【 0 0 2 5 】

リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物から構成される負極活物質へのリチウムの吸蔵は、電池作製後に電池内で電気化学的に行われてもよく、電池作製後あるいは電池作製前に、正極 2 あるいは正極 2 以外のリチウム源から供給され電気化学的に吸蔵されても構わない。あるいは材料合成の際にリチウム含有材料として合成され、電池作製時に負極 4 に含有されても構わない。

【 0 0 2 6 】

リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物は、負極活物質として用いられる場合、粉砕されていてもよく、粉砕されていない状態で用いられてもよい。

【 0 0 2 7 】

粉砕されたリチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物を用いる場合、最大粒子径が負極活物質層の厚みを下回るように粉砕されればよい。また、粉砕の方法としては、限定されるものではないが、例えばボールミル粉砕、ジェットミル粉砕等が挙げられる。具体的に、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物からなる負極活物質の平均粒子径（体積平均粒子径）は、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物を粉砕せずに負極活物質として用いる場合、負極活物質層は、化学気相成長法、スパッタ法、ホットプレス等により成型体として作製される。

【 0 0 2 9 】

また、リチウムの吸蔵／放出が可能な材料としては、炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物等が挙げられ、上記炭素材料としては、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料、黒鉛材料等が使用できる。

【 0 0 3 0 】

難黒鉛化性炭素材料としては、例えばフルフリルアルコール又はフルフラール

のモノポリマやコポリマ、他の樹脂との共重合よりなるフラン樹脂を焼成し、炭素化したものが挙げられる。また、難黒鉛化性炭素材料は、物性パラメータとして、(002)面間隔は0.37 nm以上であり、真密度は $1.70 \text{ g/cm}^3$ 未満であり、空気中での示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを持たないものが好ましい。上述した物性パラメータを有する難黒鉛化性炭素材料は、容量の大きい負極活物質となる。

## 【0031】

この難黒鉛化性炭素材料を作製する場合、その出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロース及びその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。

## 【0032】

また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入して酸素架橋したのも、上述したフラン樹脂と同様に、温度が400℃以上である炭素化の過程で熔融することなく、固相状態で最終の難黒鉛化性炭素材料となる。

## 【0033】

ここで、石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留である。)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要であり、難黒鉛化炭素とするには、このH/C原子比を0.6~0.8とする必要がある。

## 【0034】

石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する手法としては、例えば硝酸や混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、酸化性ガス(例えば酸素である。)による乾式法、硫黄や硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応等があげられる。また、石油ピッチの酸素含有率は、特に限定されないが、特開平3-252053号公報に開示されているように、3%以上で

あることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。この酸素含有率を上述のように制御することにより、最終的に製造される炭素材料は、上述した物性パラメータを有する結晶構造となる。

【0035】

また、特開平3-137010号公報に記載されるリン、酸素、炭素を主成分とする化合物も難黒鉛化性炭素材料と同様の物性パラメータを示し、負極活物質として利用可能である。

【0036】

更に、他のあらゆる有機材料について、酸素架橋処理等によって固相炭素化過程を経て、難黒鉛化炭素となるのであれば、出発原料として使用可能である。なお、この酸素架橋を行うための処理方法は限定されない。

【0037】

難黒鉛化性炭素材料を作製する場合には、上述した有機材料を300～700℃で炭化した後、昇温速度を毎分1～100℃、到達温度を900～1300℃、到達温度における保持時間を0～30時間として焼成する。なお、場合によっては炭化操作を省略してもよい。

【0038】

このようにして得られた難黒鉛化性炭素材料は、粉碎、分級されて負極活物質となる。なお、この粉碎は、炭化、か焼、高温熱処理の前後或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。

【0039】

黒鉛材料としては、天然黒鉛、有機材料を炭素化した後に高温処理された人造黒鉛が挙げられる。

【0040】

人造黒鉛は、石炭やピッチ等の有機化合物を出発原料として作製される。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留である。）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するピッチ等もある。なお、ピッチとなる出発原料としては

、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂等が挙げられる。

【0041】

また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物及びその他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）或いは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその他の誘導体等が挙げられる。

【0042】

人造黒鉛を作製する場合には、先ず、上述した有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度を毎分1～100℃、到達温度を900～1500℃、到達温度における保持時間を0～30時間としてか焼する。（なお、このプロセスまで経たものが、易黒鉛化性炭素材料である。）次に、2000℃以上、より好ましくは2500℃以上で熱処理する。なお、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。

【0043】

このようにして得られた人造黒鉛は、粉碎、分級されて負極活物質となる。なお、この粉碎は、炭化、か焼、或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。最終的には、粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

【0044】

黒鉛材料の真密度は $2.1 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $2.18 \text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましい。このような真密度を得るには、X線回折法で得られる(002)面間隔は0.340 nm未満、より好ましくは0.335 nm以上、0.337 nm以下の範囲であり、(002)面のC軸結晶子厚みは14.0 nm以上であることが必要である。

【0045】

また、電池のサイクル経過に伴う容量劣化を改善し、電池のサイクル寿命を長

寿命化するためには、黒鉛材料の嵩密度、形状パラメータ  $X$  の平均値（平均形状パラメータ  $X_{ave}$ ）及び比表面積が重要である。

## 【 0 0 4 6 】

すなわち、黒鉛材料は、J I S K - 1 4 6 9 に記載される方法により測定された嵩密度が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましく、 $0.5 \text{ g/cm}^3$  以上であることがより好ましく、 $0.6 \text{ g/cm}^3$  以上であることがより好ましい。嵩密度が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以上である黒鉛材料を含有する負極 4 は、負極活物質層から負極材料が剥がれ落ちることがなく、電極構造が良好である。従って、この負極 4 を有する非水電解質電池は、電池のサイクル寿命が延長する。

## 【 0 0 4 7 】

また、さらに長いサイクル寿命を得るには、嵩密度が上記範囲であると共に、次式で示される形状パラメータ  $X$  の平均値が 1 2 5 以下である黒鉛材料を用いることが好ましい。

$$X = (W/T) \times (L/T)$$

$X$  : 形状パラメータ

$T$  : 粉末の最も厚さの薄い部分の厚み

$L$  : 粉末の長軸方向の長さ

$W$  : 粉末の長軸と直交する方向の長さ

形状パラメータとは、扁平な円柱状或いは直方体状である粉末状の黒鉛材料において、この黒鉛材料の最も厚さの薄い部分の厚みを  $T$ 、長軸方向の長さ  $L$ 、長軸と直交する方向の長さを  $W$  としたとき、 $L$  と  $W$  それぞれを  $T$  で除した値の積  $X$  である。黒鉛材料は、形状パラメータ  $X$  が小さいほど底面積に対する高さが高く、扁平度が小さい粉末であると言える。

## 【 0 0 4 8 】

嵩密度が上述の範囲内であって、且つこの平均形状パラメータ  $X_{ave}$  が 1 2 5 以下である黒鉛材料を用いて構成された負極 4 は、電極構造が良好であり、より長いサイクル寿命が得られる。なお、平均形状パラメータ  $X_{ave}$  は、2 以上、1 1 5 以下の範囲であることがより好ましく、2 以上、1 0 0 以下の範囲であることがより好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

また、黒鉛材料は、嵩密度及び平均形状パラメータ  $X_{ave}$  が上記範囲であり、且つ窒素吸着ブルナウワー・エメット・テラー法により求められる比表面積が  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましく、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることがより好ましく、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが最も好ましい。これは黒鉛粒子に付着したサブミクロンの微粒子が嵩密度の低下に影響していると考えられ、微粒子が付着した場合に比表面積が増加することから、同様の粒度であっても比表面積の小さい黒鉛材料を用いた方が微粒子の影響が無く、高い嵩密度が得られる。その結果、このような黒鉛材料を負極 4 に含有する非水電解質電池は、サイクル特性が向上する。

## 【 0 0 5 0 】

また、黒鉛材料は、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積 10 % 粒径は  $3 \mu\text{m}$  以上であり、累積 50 % 粒径は  $10 \mu\text{m}$  以上であり、累積 90 % 粒径は  $70 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。特に、累積 90 % 粒径が  $60 \mu\text{m}$  以下である場合、非水電解質電池としては初期不良が大きく低減される。

## 【 0 0 5 1 】

粒度分布に幅を持たせることで、黒鉛材料を効率的に電極へ充填することが可能となる。また、黒鉛材料の粒度分布は正規分布に近いことが好ましい。粒径の小さな粒子の分布数が多い場合、過充電等の異常事態に発熱する発熱温度が高くなる虞がある。一方、粒径の大きな粒子の分布数が多い場合、初期充電時に内部ショート等の不良が生じる虞がある。これは、充電に伴い負極 4 を構成する黒鉛層間にリチウムイオンが挿入されると、この黒鉛の結晶子が約 10 % 膨張するので、負極 4 が正極 2 やセパレータ 5 を圧迫する可能性があるためである。

## 【 0 0 5 2 】

従って、粒径の大きい粒子から小さい粒子までバランスよく配合された粒度分布を有する黒鉛材料を用いることにより、より高い信頼性を有する電池実現される。

## 【 0 0 5 3 】

また、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は  $6 \text{ kgf}/\text{mm}^2$  以上であることが好ましい。一般に、結晶性が高い黒鉛材料は a 軸方向に黒鉛六角網面が発達しており

、その積み重なりによってc軸の結晶子が成り立っている。しかし、炭素六角面同士の結合はファンデルワールス力という弱い結合であるため、応力に対して変形しやすい。そのため、黒鉛材料を圧縮成形して電極に充填する際に、低温で焼成された炭素質材料よりも潰れやすく、空孔を確保することが難しい。電極中は、空孔に非水電解液を保持するので、空孔が多く存在するほど非水電解液も十分に存在し、放電時におけるイオン拡散が良好となる。

## 【 0 0 5 4 】

言い換えると、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は  $6 \text{ kg f / mm}^2$  以上であることにより、電極は空孔を十分に確保することができ、非水電解液を十分に保持することができる。従って、非水電解質電池としては、電極中でのイオン拡散が良好となるので、負荷特性が向上する。

## 【 0 0 5 5 】

また、負極活物質として、炭素材料成型体を熱処理して黒鉛化した黒鉛化成型体を粉碎、分級して用いることが好ましい。この黒鉛化成型体は、上述した黒鉛材料と比較すると嵩密度がより高く、破壊強度がより高い。

## 【 0 0 5 6 】

黒鉛化成型体は、フィラーとなるコークスと、成型剤或いは焼結剤としてのバインダーピッチとを混合してバインダーピッチを炭素化した後、ピッチを含浸して炭素化し、さらに黒鉛化されて得られる。また、フィラー自身に成形性、焼結性を付与した原料を用い、同様の黒鉛化成型体を得ることが可能である。

## 【 0 0 5 7 】

また、フィラーとなるコークスとバインダーピッチとからなるため、黒鉛化後に多結晶対となり、且つ原料に硫黄や窒素といった元素を含み熱処理時にガスとなって発生するため、その通り道としてのミクロな空孔を含み、負極材料としてのリチウム吸蔵／放出反応が進行しやすい。さらに、工業的に処理効率が高いという利点もある。

## 【 0 0 5 8 】

易黒鉛化性炭素材料は、上述のように人造黒鉛と同様の出発原料から作製される。石炭やピッチは、炭素化の途中、最高  $400^\circ\text{C}$  程度において液状として存在

し、その温度で保持することで芳香族環同士が縮合して多環化し、積層配向した状態となる。その後、500℃以上の温度になると、固体の炭素前駆体、即ちセミコークスを形成する。このような過程は、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程であり、液相炭化過程と呼ぶ。

## 【0059】

非結晶質金属酸化物としては、遷移金属を含む酸化物が好適であり、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ、酸化硅素等を主体とする結晶化合物或いは非晶質化合物が挙げられる。特に、充放電電位が金属リチウムに近い化合物が好ましい。

## 【0060】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒に溶解して調製される液状の非水電解質である。そして、この非水電解液には、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されている。

## 【0061】

この非水電解液二次電池では、充放電反応に際し、非水電解質に添加されている上記有機化合物からなる被膜が負極4表面上に形成され、この被膜により、負極4と非水電解質との間に生じる不可逆反応が防止される。したがって、非水電解液二次電池は、サイクル経過に伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長いものとなる。

## 【0062】

特に、上述したチオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種の添加量は、0.05重量%以上、10重量%以下の範囲であることが好ましい。

## 【0063】

上記有機化合物の添加量が0.05重量%未満である場合、所望の厚みを有する皮膜が形成されない虞がある。一方、上記有機化合物の添加量が10重量%を越える場合、負極4表面上に形成される被膜の厚みが厚くなりすぎて、充放電反応に際し、負極4におけるリチウムイオンの吸蔵／放出反応を妨げる虞がある。



## 【0064】

従って、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種の添加量を、0.05重量%以上、10重量%以下の範囲とすることで、非水電解質電池は、負極4と非水電解質との間に生じる不可逆反応が確実に防止される。

## 【0065】

ここで、チオールとしては、例えばメタンチオール、エタンチオール等の脂肪族チオール、チオフエノール、4-フルオロチオフエノール、2-クロロチオフエノール、4-tert-ブチルチオフエノール、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンチオール等の芳香族チオール等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

## 【0066】

チオフエンとしては、チオフエン以外にも、例えば2-アセチルチオフエン、3-アセチルチオフエン、2,5-ジアセチルチオフエン、2-チオフエンカルボニルクロライド、2-メトキシカルボニルチオフエン、2,5-ビスメトキシカルボニルチオフエン等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

## 【0067】

チオアニソールとしては、チオアニソール以外にも、例えば4-メチルチオベンゾニトリル、4-メチルチオアセトフェノン、2-メチルチオベンズアルデヒド、2-クロロチオアニソール、4-ブロモチオアニソール等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

## 【0068】

チアゾールとしては、チアゾール以外にも、例えば1,2-ベンズイソチアゾール等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

## 【0069】

チオ酢酸エステルとしては、例えばチオ酢酸メチル、チオ酢酸エチル、チオ酢酸フェニル、フルオロメチルチオ酢酸メチル、ジフルオロメチルチオ酢酸メチル、ジフルオロメチルチオ酢酸エチル等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

## 【0070】

芳香族スルホンとしては、例えばメチルフェニルスルホン、4-メチルスルホ

ニルアセトフェノン、トリブロモメチルフェニルスルホン等、及びこれらの誘導体が挙げられる。

#### 【0071】

非水溶媒は、電解質塩の溶解能力の高い高誘電率溶媒を主溶媒とし、電解質イオンの輸送能力の高い低粘度溶媒を添加した溶液である。

#### 【0072】

高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート（以下、PCと称する。）、エチレンカーボネート（以下、ECと称する。）、ブチレンカーボネート（以下、BCと称する。）、ビニレンカーボネート（以下、VCと称する。）、スルホラン類、ブチロラクトン類、バレロラクトン類等があげられる。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート（以下、DMCと称する。）、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称或いは非対称の鎖状炭酸エステルや、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステルや、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステルが挙げられる。これらの非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

#### 【0073】

なお、非水溶媒の主溶媒としてPCと負極活物質として黒鉛類と組み合わせて使用した場合、PCは黒鉛類より分解される虞があり、非水電解液二次電池としては電池容量が減少する可能性がある。このため、負極活物質として黒鉛類を用いる場合には、非水溶媒の主溶媒として、黒鉛類により分解されにくいEC又はECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物を用いる。

#### 【0074】

また、黒鉛類により分解されにくいEC又はECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物の一部を第2成分溶媒で置換することにより、非水電解質電池としてはより良好な特性が得られる。

#### 【0075】

この第2成分溶媒としては、PC、BC、VC、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒド

ロフラン、2-メチルトetraヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。特に、PC、BC、VC等の炭酸エステル系溶媒を用いることが好ましく、その添加量は40vol%以下であることが好ましく、20vol%以下であることがより好ましい。

## 【0076】

電解質塩としては、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることなく、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、等が挙げられる。これらの電解質塩は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

## 【0077】

以上のように構成される本発明に係る非水電解液二次電池では、非水電解質として、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されている液状の非水電解質、いわゆる非水電解液を用いている。この非水電解液二次電池では、非水電解質に添加されている上記有機化合物からなる被膜が負極4表面上に形成されるので、負極4と非水電解質との間に生じる不可逆反応が防止されている。したがって、この非水電解液二次電池は、サイクル経過に伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長い。

## 【0078】

なお、本発明を適用した非水電解質二次電池の形状は、角形、積層型、カード型等の何れであってもよい。

## 【0079】

上述では液状の非水電解質を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されず、上記非水電解液をゲル化剤によりゲル化したゲル電解質や、高分子マトリックス中に電解質塩を溶解もしくは混合させた高分子固体電解質、上記非水電解液を高分子マトリックス中に保持させたポリマーゲル電解

質を用いた非水電解質電池としてもよい。

【 0 0 8 0 】

非水電解質として、ゲル化電解質やポリマーゲル電解質を用いる場合、ゲル化するゲル化剤や非水電解液を保持させる高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマ、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

また、本発明は、二次電池に限定されず、一次電池にも適用可能である。

【 0 0 8 2 】

【実施例】

以下、本発明について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

<実験 1>

実験 1 では、液状の非水電解質である非水電解液に対して種々の有機化合物を添加し、添加した有機化合物の種類による電池特性の違いについて検討した。

【 0 0 8 3 】

実施例 1

〔負極の作製〕

まず、負極活物質として黒鉛化成型体粉末を作製した。はじめに、フィラーとなる石炭系コークス 1 0 0 重量部に対し、バインダとなるコールタール系ピッチを 3 0 重量部加え、これを約 1 0 0 ℃にて混合した後、プレスを用いて圧縮成型して炭素成型体の前駆体を得た。次に、この前駆体を 1 0 0 0 ℃以下で熱処理して炭素成型体を得た。そして、この炭素成型体に 2 0 0 ℃以下で溶融させたバインダーピッチを含浸し、更に 1 0 0 0 ℃以下で熱処理するという、ピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返した。更に、この炭素成型体を不活性雰囲気中、2 8 0 0 ℃にて熱処理することで黒鉛化成型体を得た。そして、粉碎分級することで、黒鉛化成型体粉末とした。

【 0 0 8 4 】

なお、この黒鉛化成型体粉末について X 線回折測定を行った結果、（ 0 0 2 ）

面の面間隔は0.337 nmであり、(002) 回折線から計算されるC軸結晶子厚みは50.0 nmであった。また、ピクノメータ法による真密度は2.23 g/cm<sup>3</sup>であり、JISK-1469に記載される測定方法により求めた嵩密度は0.83 g/cm<sup>3</sup>であった。また、平均形状パラメータ $X_{ave}$ は平均粒径が31.2 μmであり、ブルノウアーエメットテラー法による比表面積は4.4 m<sup>2</sup>/gであった。また、レーザ回折法による粒度分布の平均粒径は31.2 μmであり、累積10%粒径が12.3 μmであり、累積50%粒径が29.5 μmであり、累積90%粒径が53.7 μmであり、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は7.1 kgf/mm<sup>2</sup>であった。なお、嵩密度、平均形状パラメータ $X_{ave}$ は以下のようにして測定した。

## 【0085】

## ＜嵩密度測定方法＞

嵩密度はJISK-1469に記載される方法で求めた。すなわち、予め質量を測定した容量100 g/cm<sup>3</sup>のメスシリンダに、試料粉末として黒鉛化成型体粉末を徐々に投入する。そして、メスシリンダ及び試料粉末全体の質量を最小目盛0.1 gで秤量し、その質量からメスシリンダの質量を差し引くことで、投入した試料粉末の質量(M)を求める。次に、試料粉末が投入されたメスシリンダにコルク栓をし、この状態のメスシリンダを、ゴム板に対して約5 cmの高さから50回落下させる。その結果、メスシリンダ中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容積(V)を測定する。そして、下記の式により嵩密度(g/cm<sup>3</sup>)を算出する。

$$D=M/V$$

D：嵩密度(g/cm<sup>3</sup>)

M：メスシリンダ中の試料粉末の質量(g)

V：50回落下後のメスシリンダ中の試料粉末の容積(cm<sup>3</sup>)

## 【0086】

＜平均形状パラメータ $X_{ave}$ ＞

平均形状パラメータ $X_{ave}$ とは、形状パラメータXの平均値であり、以下のようにして求められるものである。まず、試料粉末として黒鉛材料を走査型電子顕

微鏡を用いて観察し、粒子の粉末の長軸方向の長さが、レーザ回折法等の粒度分布測定装置を用いて観察された平均粒径の±30%である粉末10個を選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて、最も厚さの薄い部分の厚み $T$ 、長軸方向の長さ $L$ 、長軸と直交する方向の長さを $W$ を測定し、下記の式により形状パラメータ $X$ を求め、その平均値を算出することで平均形状パラメータ $X_{ave}$ を求めた。

$$X = (W/T) \times (L/T)$$

$X$ ：形状パラメータ

$T$ ：粉末の最も厚さの薄い部分の厚み

$L$ ：粉末の長軸方向の長さ

$W$ ：粉末の長軸と直交する方向の長さ

次に、負極活物質として黒鉛化成型体粉末90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調製した後に、 $N$ -メチルピロリドン中に分散させて負極合剤スラリーとした。そして、負極集電体となる厚さが $10\mu\text{m}$ である帯状の銅箔の両面に、負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の負極を作製した。

#### 【0087】

##### 〔正極の作製〕

先ず、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合した混合物を、空气中、 $900^{\circ}\text{C}$ で5時間焼成することにより、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を合成した。なお、得られた物質についてX線回折測定を行い、測定結果がJCPDSファイルに登録された $\text{LiCoO}_2$ のデータと一致していることを確認した。次に、 $\text{LiCoO}_2$ を粉砕して $\text{LiCoO}_2$ 粉末とした。なお、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末は、レーザ回折法により測定した粒度分布の平均粒径は累積50%粒径が $15\mu\text{m}$ となるように、粉砕された。

#### 【0088】

次に、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部とを混合して混合粉末とした。そして、混合粉末91重量部と、導電剤として鱗片状黒鉛6重

量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 重量部とを混合して正極合剤を調製した後に、N-メチルピロリドン中に分散させて正極合剤スラリーとした。そして、正極集電体となる厚さが  $20\ \mu\text{m}$  である帯状のアルミニウム箔の両面に、この正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の正極を作製した。

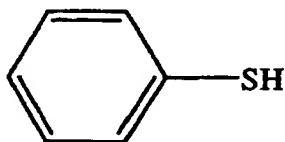
【0089】

〔非水電解液の調製〕

まず、ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チオールとして、化1に示すチオフェノールを2重量%添加した。次に、 $\text{LiPF}_6$ を $1.5\text{mol/l}$ の割合で溶解させて、非水電解液を調製した。

【0090】

【化1】



【0091】

〔非水電解質二次電池の作製〕

上述のようにして作製した帯状の負極と帯状の正極とを、厚さが  $25\ \mu\text{m}$  であり微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層した後に多数回巻き回すことで、外径  $18\text{mm}$  である渦巻型の電極体を作製した。

【0092】

次に、この電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶に収納した。そして、電極体上下両面に絶縁板を配設し、ニッケル製の負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。なお、電池缶は負極と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池の外部負極となる。また、アルミニウム製の正極リードを正極集電体から導出し、電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板を介して電池蓋に溶接した。なお、電池蓋は正極と導通をもつこととなり、非水電解液二次

電池の外部正極となる。

【0093】

そして、電池缶の中に上述のようにして調製した非水電解液を注入した後に、アスファルトを塗布した封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定する。

【0094】

なお、非水電解液二次電池においては、負極リードおよび正極リードに接続するセンターピンが設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子が設けられている。

【0095】

以上のようにして、直径が18mm、高さが65mmである円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

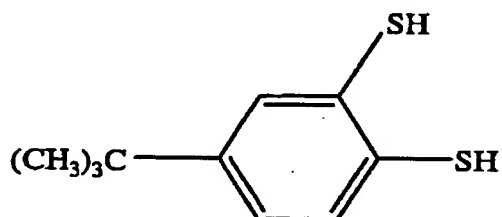
【0096】

### 実施例 2

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、芳香族チオールとして化2に示す4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンチオールを2重量%添加し、LiPF<sub>6</sub>を1.5mol/1の割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0097】

【化2】



【0098】

### 実施例 3

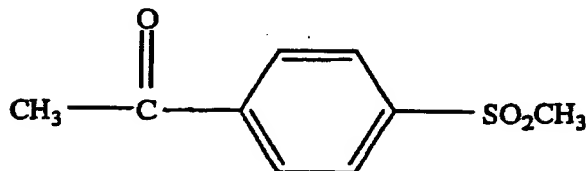
ECとDMCとの等容量混合溶媒に、芳香族スルホンとして化3に示す4-メ



チルスルホニルアセトフェノンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0099】

【化3】



【0100】

実施例4

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チオ酢酸エステルとしてジフルオロメチルチオ酢酸エチルを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0101】

実施例5

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チオ酢酸エステルとしてチオ酢酸フェニルを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

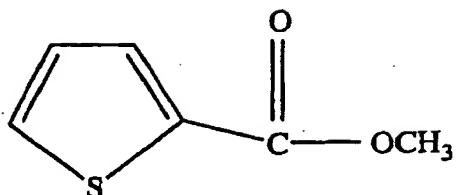
【0102】

実施例6

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チオフエンとして化4に示す2-メトキシカルボニルチオフエンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0103】

【化 4】



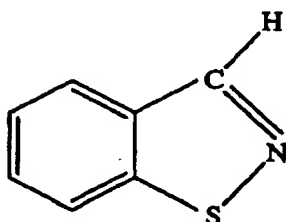
【0104】

# 実施例 7

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チアゾールとして化5に示す1, 2-ベンズイソチアゾールを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0105】

【化 5】



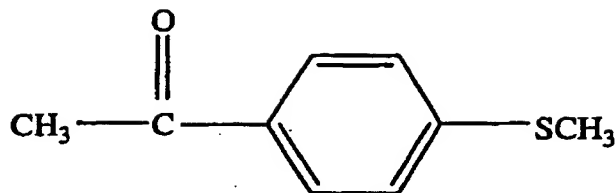
【0106】

# 実施例 8

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、チオアニソールとして化6に示す4-メチルチオアセトフェノン(4-methylthioacetophenone)を2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0107】

【化 6】



【0108】

比較例 1

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解し、それ以外には何も添加せずに調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0109】

比較例 2

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、ジエチルスルホンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0110】

比較例 3

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、エチルメチルスルホンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0111】

比較例 4

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、エチレングリコールサルファイトを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を1.5mol/lの割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0112】

比較例 5

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、メチルフェニルサルファイトを2重量%

添加し、 $\text{LiPF}_6$ を $1.5\text{mol/l}$ の割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0113】

比較例 6

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、1, 3-プロパンスルトンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を $1.5\text{mol/l}$ の割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0114】

比較例 7

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、スルフォランを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を $1.5\text{mol/l}$ の割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0115】

比較例 8

ECとDMCとの等容量混合溶媒に、3-メチルスルフォレンを2重量%添加し、 $\text{LiPF}_6$ を $1.5\text{mol/l}$ の割合で溶解させて調製した非水電解液を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0116】

以上のようにして作製した実施例1～実施例8及び比較例1～比較例8の非水電解液二次電池に対して、まず、充電電流を $1.0\text{A}$ として、終止電圧が $4.2\text{V}$ まで定電流充電をし、 $4.2\text{V}$ に到達した後は定電圧充電を行った。次に、放電電流を $1.0\text{A}$ とし、終止電圧を $3.0\text{V}$ として定電流放電を行い、初期容量を測定した。そして、このような充放電条件のもとで充放電サイクルを繰り返して200サイクル目の放電容量を測定し、初期容量に対する200サイクル目の容量の比である容量維持率を求めた。

【0117】

電池の初期容量及び容量維持率の測定結果を、非水電解液に添加した有機化合物名とあわせて表1に示す。

【0118】

【表 1】

	有機硫黄化合物	添加量 [重量%]	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]
実施例1	チオフェノール	2	1802	90
実施例2	4-tert-ブチル-1, 2-ベンゼンチオール	2	1803	90
実施例3	4-メチルスルホニルアセトフェノン	2	1800	90
実施例4	ジフルオロメチルチオ酢酸エチル	2	1801	92
実施例5	チオ酢酸フェニル	2	1804	91
実施例6	2-メトキシカルボニルチオフェン	2	1806	92
実施例7	1, 2-ベンズイソチアゾール	2	1804	91
実施例8	4-メチルチオアセトフェノン	2	1802	90
比較例1	なし	0	1720	71
比較例2	ジエチルスルホン	2	1733	74
比較例3	エチルメチルスルホン	2	1732	74
比較例4	エチレングリコールサルファイト	2	1740	75
比較例5	メチルフェニルサルファイト	2	1738	74
比較例6	1, 3-プロパンスルトン	2	1748	76
比較例7	スルフォラン	2	1724	72
比較例8	3-メチルスルフォレン	2	1728	72

## 【0119】

表1より明らかなように、液状の非水電解質である非水電解液に、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されている実施例1～実施例8の非水電解液二次電池は、初期容量が何れも高く、1800mAhを越える高容量を有しており、容量維持率が何れの電池も90%前後と向上していることがわかった。

## 【0120】

これに対して、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体を何れも含有しない比較例1は、初期容量が非常に小さく、容量維持率も悪いことがわかった。

## 【0121】

また、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体と同様に硫黄を含有するが、これらの有機化合物とは異なる有機化合物を含有する比較例2～比較例8の非水電解質二次電池は、初期容量が1740mAh以下と小さく、また容量維持率は80%未満と低いことがわかった。

【 0 1 2 2 】

従って、非水電界液二次電池においては、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されていることにより、サイクル経過に伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長寿命化することがわかった。

【 0 1 2 3 】

<実験 2>

実験 2 では、非水電解液に添加するチオフエンの添加量を変化させて、非水電解液二次電池の初期容量及び容量維持率の違いについて検討した。

【 0 1 2 4 】

実施例 9

2-メトキシカルボニルチオフエンの添加量を、0.03重量%とすること以外は実施例 6 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 5 】

実施例 1 0

2-メトキシカルボニルチオフエンの添加量を、0.05重量%とすること以外は実施例 6 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 6 】

実施例 1 1

2-メトキシカルボニルチオフエンの添加量を、10重量%とすること以外は実施例 6 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 7 】

実施例 1 2

2-メトキシカルボニルチオフエンの添加量を、12重量%とすること以外は実施例 6 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 8 】

以上のようにして作製した実施例 9 ～実施例 1 2 の非水電解液二次電池に対して、上述した方法と同様にして初期容量及び容量維持率を求めた。この初期容量及び容量維持率の測定結果を、2-メトキシカルボニルチオフエンの添加量とあ

わせて表2に示す。

【0129】

【表2】

	有機硫黄化合物	添加量 [重量%]	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]
実施例9	2-メトキシカルボニルチオフェン	0.03	1745	75
実施例10	2-メトキシカルボニルチオフェン	0.05	1803	88
実施例11	2-メトキシカルボニルチオフェン	10	1802	89
実施例12	2-メトキシカルボニルチオフェン	12	1730	73

【0130】

ここで、実施例9と実施例10とを比較すると、2-メトキシカルボニルチオフェンの添加量が0.05重量%である実施例10は、添加量が0.05重量未満である実施例9よりも、初期容量がより高く、容量維持率が高いことがわかった。また、実施例11と実施例12とを比較すると、2-メトキシカルボニルチオフェンの添加量が10重量%である実施例11は、添加量が10を越える実施例12よりも、初期容量がより高く、容量維持率が高いことがわかった。

【0131】

従って、チオフェンの添加量を0.05重量%以上、10重量%以下の範囲とすることにより、非水電解液二次電池は、サイクル経過に伴う容量劣化が確実に抑制され、サイクル寿命がより延命することがわかった。また、チオフェンに限らず、チオール、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種の添加量を0.05重量%以上、10重量%以下の範囲とすることにより、非水電解液二次電池は、サイクル経過に伴う容量劣化が確実に抑制され、サイクル寿命がより長くなるといえる。

【0132】

### <実験3>

実験3では、リチウムと合金を形成可能な金属の合金化合物を含有する負極を用い、非水電解液に対する芳香族スルホンの添加の有無による電池特性の違いを評価した。

【0133】

### 実施例13

負極を作製する際に、実施例 1 で作製した黒鉛化成型体粉末：45 重量部と、リチウムと合金を形成可能な金属の合金化合物である  $Mg_2Si$ ：45 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン：10 重量部とを混合して負極合剤を調製したこと以外は実施例 3 と同様にして、4-メチルスルホニルアセトフェノンを含む非水電解液を用いた非水電解液二次電池を作製した。

【0134】

比較例 9

実施例 13 と同様にして負極合剤を調製したこと以外は比較例 1 と同様にして、4-メチルスルホニルアセトフェノン等の有機硫黄化合物を全く含有しない非水電解液を用いた非水電解液二次電池を作製した。

【0135】

以上のようにして作製した実施例 13 および比較例 9 の非水電解液二次電池に対して、上述した方法と同様にして初期容量及び容量維持率を求めた。この初期容量及び容量維持率の測定結果を、2-メトキシカルボニルチオフェンの添加量とあわせて表 3 に示す。

【0136】

【表 3】

	有機硫黄化合物	添加量 [重量%]	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]
実施例13	4-メチルスルホニルアセトフェノン	2	2100	70
比較例9	なし	0	2010	63

【0137】

表 3 より、液状の非水電解質である非水電解液に芳香族スルホンが添加されている実施例 13 の非水電解液二次電池は、初期容量が非常に高く、優れた容量維持率を達成していることがわかった。

【0138】

これに対して、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体を何れも含有しない比較例 9 は、初期容量が非常に小さく、容量維持率も悪いことがわかった。

【0139】



従って、非水電界液二次電池が、負極活物質としてリチウムと合金を形成可能な金属の合金化合物を含有している場合であっても、非水電解液にチオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されていれば、同様の効果が得られることがわかった。

【0140】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質電池は、非水電解質に、チオール、チオフェン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されているので、サイクル経過に伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長い。従って、本発明は非水電解質二次電池の実用性の向上に大きく貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

非水電解液二次電池の断面図である。

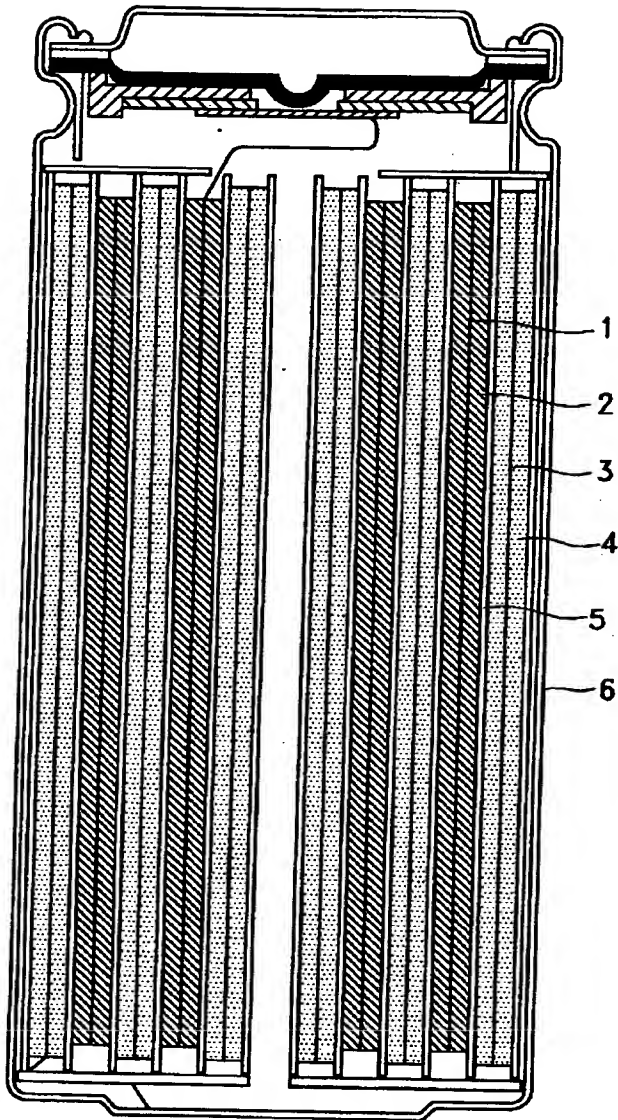
【符号の説明】

1 正極集電体、2 正極、3 負極集電体、4 負極

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル経過に伴う容量劣化が大幅に抑制され、サイクル寿命が長い

。 【解決手段】 正極活物質を有する正極2と、リチウムの吸蔵／放出が可能である負極活物質を含有する負極4と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、非水電解質に、チオール、チオフエン、チオアニソール、チアゾール、チオ酢酸エステル、芳香族スルホン及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種が添加されている。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-333571
受付番号	50001412573
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年11月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100067736
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2-6-4 第11森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】	100086335
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 第11森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】	100096677
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社